

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 2月16日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-038368

出 願 人
Applicant (s):

富士写真フイルム株式会社

2000年10月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2000-3081287

【書類名】 特許願

【整理番号】 P25063J

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 G03G 5/43
G03G 5/08
H04N 1/04

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 磯田 勇治

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100073184

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳田 征史

【選任した代理人】

【識別番号】 100090468

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐久間 剛

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008969

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9814441

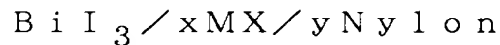
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 放射線導電性材料および固体センサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 組成式 (I) :



(但し、MはLi、Na、K、Rb、Csより選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属を表し、XはF、Cl、Br、Iより選ばれる少なくとも1種のハロゲンを表し、x、yはそれぞれ BiI_3 に対する重量比であって、xは $0 < x \leq 1$ 、yは $0 < y \leq 4$ の範囲にある数値を表す。)で表されることを特徴とする放射線導電性材料。

【請求項 2】 ナノコンポジットを形成していることを特徴とする請求項 1 記載の放射線導電性材料。

【請求項 3】 組成式 (I) のナイロンがアルコール可溶性ナイロンであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の放射線導電性材料。

【請求項 4】 前記アルコール可溶性ナイロンが、ナイロン-6とナイロン-66の複合体であることを特徴とする請求項 3 記載の放射線導電性材料。

【請求項 5】 組成式 (I) のMXがアルコールに可溶であることを特徴とする請求項 1 から 4 いずれか 1 項記載の放射線導電性材料。

【請求項 6】 組成式 (I) のMがカリウムであることを特徴とする請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載の放射線導電性材料。

【請求項 7】 組成式 (I) のMXがフッ化カリウムであることを特徴とする請求項 1 から 4 記載の放射線導電性材料。

【請求項 8】 組成式 (I) のxが $0 < x \leq 0.2$ であることを特徴とする請求項 1 から 7 いずれか 1 項記載の放射線導電性材料。

【請求項 9】 組成式 (I) のyが $0.1 < y \leq 1$ であることを特徴とする請求項 1 から 8 いずれか 1 項記載の放射線導電性材料。

【請求項 10】 放射線画像情報を静電潜像として記録する、請求項 1 から 9 いずれか 1 項記載の放射線導電性材料からなる放射線導電層を含むことを特徴とする固体センサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、放射線に感応する放射線導電性材料と、放射線の照射により形成される静電電荷のパターン（静電潜像）として画像情報を記録することのできる放射線導電性材料からなる放射線導電層を含む固体センサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、医療用放射線撮影において、被験者の受ける被曝線量の減少、診断性能の向上等を図るために、放射線に感応する光導電体（例えば、a-Se（アモルファスセレン）板等）を感光体（静電記録体）として用い、セレン板に形成された放射線による静電潜像を、レーザビーム或いは多数の電極で読み取るシステムが開示されている（たとえば、米国特許第4176275号、同第5268569号、同第5354982号、同第4535468号、"23027 Method and device for recording and transducing an electromagnetic energy pattern"; Research Disclosure June 1983、特開平 9-5906号、米国特許第4961209号、"X-ray imaging using amorphous selenium"; Med Phys. 22(12)等）。

【0003】

これらは、周知の撮影法であるTV撮像管による間接撮影法と比較して高解像度であること、また、ゼロラジオグラフィ法（電子X線写真法）と比較して撮影に要する放射線照射量が少ないという点で優れている。

【0004】

ところで、上記システムの光導電体に用いられる放射線導電性材料は、暗状態においては良い絶縁体であること、高電場（ $10^5 \sim 10^6 \text{ V cm}^{-1}$ ）をかけても耐久性があること、大きな放射線吸収効率を有し、高電荷を生成することが必要とされる。また、生成した電荷がトラップされることなく膜内を移動できるように、放射線導電性材料は薄膜を形成することが必要とされる。

【0005】

しかし、上記従来技術に一般に用いられている放射線導電性材料のSeは、耐

久性に優れ高電荷を生成することはできるが、放射線吸収効率においては充分とはいえず、また、電荷トラップが起きないように薄膜形成は困難である。また、Seは毒・劇物取締法第2条毒物に指定されており、製造工程における安全性を確保する点からすれば、これを含有しないことが好ましい。

【0006】

このような観点からSeにかわる放射線導電性材料として、米国特許第 55567 16号に、VB-VIB、VB-VIIB、IIB-VIB、IIB-VB、IIIB-VB、IIIB-VIIB、IB-VIB、IVB-VIIBの無機材料と有機材料を組み合わせたものの一例として、 BiI_3 、 PbI_4 、 PbI_3 、 Bi_2S_3 とナイロン-11、PVK（N-ポリビニルカルバゾール）、PMM A（メタクリル樹脂）の無機／有機複合材料からなる放射線導電性材料が記載されている。

【0007】

また、Science, 273(1996), 632には、 BiI_3 とナイロン-11（50／50重量％）の放射線導電性材料が、良好な放射線フォトン特性を示すことが記載されている。

【0008】

これらの技術は、放射線吸収能には優れているが、大きな面積で高品位の膜の形成が困難であり、また、室温における暗電流が大きく、高電場に耐えられないといった種々の問題があつて放射線導電性材料としては不向きとされていた BiI_3 等の重元素化合物を、高品位の薄膜を形成することができ、暗電流が低く、良い誘電特性を有する有機材料（高分子）との複合体を形成させることにより、放射線導電性材料として利用することを実現させたものである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、無機／有機複合材料からなる放射線導電性材料は、放射線導電性を有する無機材料を有機材料でいわば希釈することになるため、十分に高い放射線吸収を確保するためには複合材料中の無機材料の含有率を高くすることが必要である（ BiI_3 ／ナイロン-11の場合、通常の医療用放射線撮影条件でSeと

同等の放射線吸収を得るためには、65wt%の BiI_3 が必要である)。しかし、従来の有機材料との組合せでは、このような高い含有率で薄膜を形成しても、膜形態の維持が困難であったり、あるいは薄膜中に黒色塊状物を含んでしまい、形成された薄膜は、高電場に耐えられなかったりあるいは電荷トラップが生じやすいものとなり、放射線フォトコン特性は低下する傾向にあった。

【0010】

本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、無機／有機複合材料からなる放射線導電性材料において、無機材料を高含有率で有することが可能であって、かつ高電場に耐え、放射線フォトコン特性が良好な放射線導電性材料を提供することを目的とするものである。

【0011】

また、本発明は、放射線の照射により形成される画像情報を静電潜像として記録することのできる放射線フォトコン特性が良好で、高電場に耐え、電荷トラップを生じることがない放射線導電層を含む固体センサを提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の放射線導電性材料は、組成式(I)：



で表されることを特徴とするものである。

ここで、放射線とは、X線、 γ 線などを意味し、MはLi、Na、K、Rb、Csより選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属を表し、カリウムであることがより好ましい。XはF、Cl、Br、Iより選ばれる少なくとも1種のハロゲンを表す。MXで表されるアルカリハライドとしては、フッ化カリウムであることがより好ましい。

前記放射線導電性材料は、ナノコンポジットを形成していることが好ましい。

前記Nylonは、アルコール可溶性ナイロンであることが好ましい。アルコール可溶性ナイロンとは、アルコール系溶媒に可溶な常温で固体のナイロンであって、各種の二塩基酸やジアミンなどを共重合して得られる共重合ナイロンおよ

びナイロンのポリアミド結合にN-アルコキシメチル基が導入されたナイロン等を意味し、ナイロン-6とナイロン-66の複合体であることが好ましい。

MXで表されるアルカリハライドは、アルコールに可溶性であることが好ましい。

x、yはそれぞれBiI₃に対する重量比であって、xは $0 < x \leq 1$ の範囲であることが好ましく、 $0 < x \leq 0.2$ の範囲にある数値であることがより好ましい。yは $0 < y \leq 4$ の範囲であることが好ましく、 $0.1 < y \leq 1$ の範囲にある数値であることがより好ましい。

【0013】

本発明の固体センサは、放射線画像情報を静電潜像として記録する、本発明の放射線導電性材料からなる放射線導電層を含むことを特徴とするものである。

【0014】

【発明の効果】

本発明の放射線導電性材料は、組成式(I)：



(但し、MはLi、Na、K、Rb、Csより選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属を表し、XはF、Cl、Br、Iより選ばれる少なくとも1種のハロゲンを表し、x、yはそれぞれBiI₃に対する重量比であって、xは $0 < x \leq 1$ 、yは $0 < y \leq 4$ の範囲にある数値を表す。)で表されるように、BiI₃ / Nylonという無機/有機複合材料からなる放射線導電性材料に、MX(アルカリハライド)を添加したので、ヨウ化ビスマスの表面にこのアルカリハライドが付着し、これによってヨウ化ビスマスの表面状態を変化させることが可能となり、ナイロンに対するヨウ化ビスマスの含有率を上げることができる。

【0015】

また、放射線導電性材料中における放射線吸収能を有するヨウ化ビスマスの含有率を上げることができるので、放射線の吸収能を向上させることが可能となる。

【0016】

さらに、アルカリハライドがヨウ化ビスマスの表面状態を変えるために、高い

含有率でヨウ化ビスマスを含有させても、容易に薄膜を形成することが可能となり、さらに、形成された薄膜はヨウ化ビスマスの分散性が良好であるため、この薄膜を、たとえば固体センサに含まれる放射線導電層として用いた場合には、高電場に強く、また電荷トラップが生じることが少ない固体センサとすることができる。

【 0 0 1 7 】

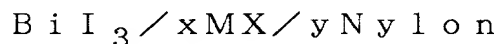
また、通常、印加電圧を上げると、放射線導電性材料からなる薄膜中には、電荷が飽和してくるが、本発明の放射線導電性材料からなる薄膜の場合は印加電圧を上げても電荷が飽和しにくい。これは、ヨウ化ビスマス微粒子の分散性が向上し、これによって放射線導電層中に塊状物等の電荷が集中する箇所がなくなり、また放射線導電層の表面性の改質がなされるためと考えられる。印加電圧を上げても電荷が飽和しにくくなるので、この放射線導電層を含む固体センサの放射線フォトコン特性を向上させることができる。

【 0 0 1 8 】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態について説明する。

本発明の放射線導電性材料は組成式 (I) :



(但し、MはLi、Na、K、Rb、Csより選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属を表し、XはF、Cl、Br、Iより選ばれる少なくとも1種のハロゲンを表し、x、yはそれぞれBiI₃に対する重量比であって、xは $0 < x \leq 1$ 、yは $0 < y \leq 4$ の範囲にある数値を表す。)で表されることを特徴とするものであり、ここで、MはLi、Na、K、Rb、Csより選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属を表し、カリウムであることがより好ましい。XはF、Cl、Br、Iより選ばれる少なくとも1種のハロゲンを表し、MXで表されるアルカリハライドとしては、フッ化カリウムであることがより好ましい。

【 0 0 1 9 】

Nylonは、アルコール可溶性ナイロンであることが好ましい。アルコール可溶性ナイロンは、上述したように、アルコール系溶媒に可溶な常温で固体のナ

イロンであれば、各種の二塩基酸やジアミンなどを共重合して得られる共重合ナイロンおよびナイロンのポリアミド結合にN-アルコキシメチル基が導入されたナイロン等を用いることができる。

【 0 0 2 0 】

共重合ナイロンは、2種類以上のジアミンおよび／または2種類以上の二塩基酸を共重合させて得られるものである。ジアミンとしては、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、p-ジ-アミノメチルシクロヘキササン、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン、m-キシレンジアミン、1,4-ビス(3-アミノプロポキシ)シクロヘキササン、ピペラジン、イソホロンジアミンなどが、二塩基酸としては、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、ウンデカン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-スルホイソフタル酸ナトリウムなどがあげられる。また、ナイロンの製造には、アミノカルボン酸なども使用することができ、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、4-アミノメチル安息香酸、4-アミノメチルシクロヘキササンカルボン酸、7-アミノエナント酸、9-アミノノナン酸などのアミノカルボン酸や、ε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタム、α-ピロリドン、α-ピペリドンなどのラクタムも使用することができる。このような化合物から得られるアルコール可溶性ナイロンとしては、ナイロン-6／ナイロン-66、ナイロン-6／ナイロン6-10、ナイロン-6／ナイロン-66／ナイロン6-10、ナイロン-6／ナイロン-66／ナイロン-11、ナイロン-6／ナイロン-66／ナイロン-12、ナイロン-6／ナイロン6-10／ナイロン6-11、ナイロン-6／ナイロン6-10／ナイロン6-12、ナイロン-6／ナイロン-11／イソホロンジアミン、ナイロン-6／ナイロン-66／p-ジ(アミノシクロヘキシル)メタンなどの構成のナイロンがあげられ、特にナイロン-6とナイロン-66の複合体が好ましい。

【 0 0 2 1 】

また、ナイロン中のポリアミド結合に、ホルマリンとアルコールを付加させたN-アルコキシメチル基を導入することによってもアルコール可溶性ナイロンを得ることができる。具体的には、ナイロン-6、ナイロン-66などをアルコキ

シメチル化したものがあげられる。N-アルコキシメチル基の導入は、融点の低下、可撓性の増大、溶解性の向上に寄与するものである。

【 0 0 2 2 】

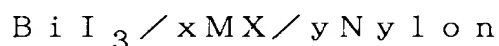
このようなアルコール可溶性ナイロンは広く知られており、ナイロン樹脂ハンドブック、Journal of American Chemical Society 71,651(1949)などに記載の方法で製造できるものである。

【 0 0 2 3 】

このように、ナイロンにアルコール可溶性ナイロンを用いた場合には、MXで表されるアルカリハライドも、アルコールに可溶性であることが好ましい。

【 0 0 2 4 】

組成式 (I) :



において、x、yはそれぞれBiI₃に対する重量比であって、xは $0 < x \leq 1$ の範囲であることが好ましく、X線吸収の観点からは、 $0 < x \leq 0.2$ の範囲にある数値であることがより好ましい。yは $0 < y \leq 4$ の範囲であることが好ましく、薄膜の形態維持、X線吸収の観点からは $0.1 < y \leq 1$ の範囲にある数値であることがより好ましい。

【 0 0 2 5 】

アルコール可溶性ナイロンを用いた場合、このナイロンを融解させるアルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、イソブチルアルコール、n-ブチルアルコールなどを用いることができるが、融解させたあとアルコールを蒸発させて高粘性複合材料とするため、メタノール、エタノールが好ましい。また、アルコールを用いる場合には、モレキュラシーブ等で脱水することが好ましい。アルコールの使用量は、融解するアルコール可溶性ナイロン、ヨウ化ビスマスおよびアルカリハライドとの混合比や、用いるアルコールの種類によって異なるため、一概にはいえないが、アルコール可溶性ナイロンが溶け、ヨウ化ビスマスが充分分散できる状態になるように用いることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

本発明の放射線導電性材料は、ナイロンにアルコール可溶性ナイロンを用いた場合には、アルコール可溶性ナイロンとヨウ化ビスマスアルコールに融解し、融解後にアルカリハライドを加え、アルコールを蒸発させて高粘性複合材料とする、いわゆる液層析出法により作製することができる。

【 0 0 2 7 】

ナイロンがアルコール可溶性ナイロンでない場合には、ホットプレートなどで加温された基板上にナイロンを融解し、この融解したナイロンにヨウ化ビスマスを添加し、さらにアルカリハライドを加えて、スパチュラ等で攪拌する、いわゆる融液析出法により製造することができる。

【 0 0 2 8 】

ナイロンとしてアルコール可溶性ナイロン（ナイロン-6／ナイロン-66複合体）アルカリハライドとしてフッ化カリウム（KF）を用いた場合を例にとり、図1を参照して具体的に説明する。図1は放射線導電性材料の作製手順を示した模式図である。BiI₃とナイロン-6／ナイロン-66複合体をそれぞれ65～50／35～50重量%の割合で秤量し、アルコールの入ったビーカー101に入れ、加温装置（ホットプレートなど）102上で完全に溶解させる。攪拌溶解温度は、用いるアルコールの種類によっても異なるが、室温（25℃前後）～60℃とすることが好ましい。混合比は、たとえばBiI₃：KF：ナイロン-6／ナイロン-66複合体：メタノール＝1g：0.1g：1g：100ml程度とする。60℃加温攪拌でアルコールをさらに蒸発させて、高粘性のBiI₃／KF／ナイロン-6／ナイロン-66複合体とする。この高粘性のBiI₃／KF／ナイロン-6／ナイロン-66複合体をアルミまたはITOなどからなる基板103の上に滴下し、室温にてスパチュラで製膜し、メタノール入りシャーレ中に膜化したBiI₃／KF／ナイロン-6／ナイロン-66複合体の付いた基板を静置し徐乾して、放射線導電性材料を作製することができる。

【 0 0 2 9 】

なお、ここでは、BiI₃、KF、ナイロン-6／ナイロン-66複合体のみで放射線導電性材料を作成する場合を例にとって説明したが、何らかの機能を付与する目的でその他の物質（たとえば添加剤など）を適宜添加してもよい。

【 0 0 3 0 】

次に、本発明の放射線導電性材料を薄膜とした放射線導電層を有する放射線画像情報を静電潜像として記録する固体センサおよびその読み出し方法について説明する。

【 0 0 3 1 】

図 2 は本発明の放射線導電性材料を含む放射線導電層を有する固体センサの一実施の形態を示す断面図を示すものである。この固体センサ 10 は、後述する記録用の放射線 L1 に対して透過性を有する第 1 の導電層 1、この導電層 1 を透過した放射線 L1 の照射を受けることにより導電性を呈する記録用放射線導電層 2、導電層 1 に帯電される電荷（潜像極性電荷；例えば負電荷）に対しては略絶縁体として作用し、かつ、電荷と逆極性の電荷（輸送極性電荷；上述の例においては正電荷）に対しては略導電体として作用する電荷輸送層 3、後述する読取用の読取光 L2 の照射を受けることにより導電性を呈する読取用光導電層 4、電磁波 L2 に対して透過性を有する第 2 の導電層 5 を、この順に積層してなるものである。

【 0 0 3 2 】

ここで、導電層 1 および 5 としては、例えば、透明ガラス板上に導電性物質を一様に塗布したもの（ネサ皮膜等）が適当である。電荷輸送層 3 としては、導電層 1 に帯電される負電荷の移動度と、その逆極性となる正電荷の移動度の差が大きい程良く（例えば 10^2 以上、望ましくは 10^3 以上）ポリ N-ビニルカルバゾール（P V K）、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（3-メチルフェニル）-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン（T P D）やディスコティック液晶等の有機系化合物、或いは T P D のポリマー（ポリカーボネート、ポリスチレン、P U K）分散物、C l を 10 ~ 200 p p m ドープした a-Se 等の半導体物質が適当である。特に、有機系化合物（P V K、T P D、ディスコティック液晶等）は光不感性を有するため好ましく、また、誘電率が一般に小さいため電荷輸送層 3 と読取用光導電層 4 の容量が小さくなり読み取り時の信号取り出し効率を大きくすることができる。

【 0 0 3 3 】

読取用光導電層 4 には、a-Se、Se-Te、Se-As-Te、無金属フ

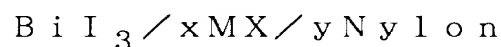
タロシアニン、金属フタロシアニン、 $MgPc$ (Magnesium phthalocyanine), $VoPc$ (phase II of Vanadyl phthalocyanine), $CuPc$ (Copper phthalocyanine) 等のうち少なくとも1つを主成分とする光導電性物質が好適である。

【0034】

電荷輸送層3と光導電層4との厚さは記録用放射線導電層2の厚さの $1/2$ 以下であることが望ましく、薄ければ薄いほど（例えば、 $1/10$ 以下、さらには $1/20$ 以下等）後述の読取時の応答性が向上する。

【0035】

記録用放射線導電層2には、本発明の組成式(I)：



(但し、MはLi、Na、K、Rb、Csより選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属を表し、XはF、Cl、Br、Iより選ばれる少なくとも1種のハロゲンを表し、xは $0 < x \leq 50$ 、yは $0 < y \leq 90$ の範囲にある数値を表す。)で表される放射線導電性材料を使用する。放射線L1を十分に吸収できるようにするためには、記録用放射線導電層2の厚さを $100\mu m \sim 2000\mu m$ とすることが好ましく、 $500 \sim 1000\mu m$ とすることがより好ましい。

【0036】

放射線画像情報を静電潜像として記録した固体センサから静電潜像を読み取る読取手段としては、静電潜像を読み取るために光を用いる方式や画素毎にトランジスタを用いる方式などを利用することができる。まず、静電潜像を読み取るために光を用いる方式について簡単に説明する。

【0037】

図3は固体センサ10を用いた記録読取システム（静電潜像記録装置と静電潜像読取装置を一体にしたもの）の概略構成図を示すものである。この記録読取システムは、固体センサ10、記録用照射手段90、電源50、電流検出手段70、読取用露光手段92並びに接続手段S1、S2とからなり、静電潜像記録装置部分は固体センサ10、電源50、記録用照射手段90、接続手段S1とからなり、静電潜像読取装置部分は固体センサ10、電流検出手段70、接続手段S2とからなる。

【0038】

固体センサ10の導電層1は接続手段S1を介して電源50の負極に接続されるとともに、接続手段S2の一端にも接続されている。接続手段S2の他端の一方は電流検出手段70に接続され、固体センサ10の導電層5、電源50の正極並びに接続手段S2の他端の他方は接地されている。電流検出手段70はオペアンプからなる検出アンプ70aと帰還抵抗70bとからなり、いわゆる電流電圧変換回路を構成している。

【0039】

導電層1の上面には被写体9が配設されており、被写体9は放射線L1に対して透過性を有する部分9aと透過性を有しない遮断部（遮光部）9bが存在する。記録用照射手段90は放射線L1を被写体9に一樣に爆射するものであり、読取用露光手段92は赤外線レーザ光等の読取光L2を図3中の矢印方向へ走査露光するものであり、読取光L2は細径に収束されたビーム形状をしていることが望ましい。

【0040】

以下、上記構成の記録読取システムにおける静電潜像記録過程について電荷モデル（図4）を参照しつつ説明する。図4において接続手段S2を開放状態（接地、電流検出手段70の何れにも接続させない）にして、接続手段S1をオンし導電層1と導電層5との間に電源50による直流電圧 E_d を印加し、電源50から負の電荷を導電層1に、正の電荷を導電層5に帯電させる（図4(A)参照）。これにより、固体センサ10には導電層1と5との間に平行な電場が形成される。

【0041】

次に記録用照射手段90から放射線L1を被写体9に向けて一樣に爆射する。放射線L1は被写体9の透過部9aを透過し、さらに導電層1をも透過する。放射線導電層2はこの透過した放射線L1を受け導電性を呈するようになる。これは放射線L1の線量に応じて可変の抵抗値を示す可変抵抗器として作用することで理解され、抵抗値は放射線L1によって電子（負電荷）とホール（正電荷）の電荷対が生じることに依存し、被写体9を透過した放射線L1の線量が少なければ大きな抵抗値を示すものである（図4(B)参照）。なお、放射線L1によって生成される負電荷（-）および正電荷（+）を、図面上では-または+を○で囲んで表すものとする。

【0042】

放射線導電層2中に生じた正電荷は放射線導電層2中を導電層1に向かって高

速に移動し、導電層 1 と放射線導電層 2 との界面で導電層 1 に帯電している負電荷と電荷再結合して消滅する（図 4(C), (D) を参照）。一方、放射線導電層 2 中に生じた負電荷は放射線導電層 2 中を電荷転送層 3 に向かって移動する。電荷転送層 3 は導電層 1 に帯電した電荷と同じ極性の電荷（本例では負電荷）に対して絶縁体として作用するものであるから、放射線導電層 2 中を移動してきた負電荷は放射線導電層 2 と電荷転送層 3 との界面で停止し、この界面に蓄積されることになる（図 4(C), (D) を参照）。蓄積される電荷量は放射線導電層 2 中に生じる負電荷の量、即ち、放射線 L1 の被写体 9 を透過した線量によって定まるものである。

【 0 0 4 3 】

一方、放射線 L1 は被写体 9 の遮光部 9b を透過しないから、固体センサ 10 の遮光部 9b の下部にあたる部分は何ら変化を生じない（図 4(B) ~ (D) を参照）。このようにして、被写体 9 に放射線 L1 を爆射することにより、被写体像に応じた電荷を放射線導電層 2 と電荷転送層 3 との界面に蓄積することができるようになる。尚、この蓄積せしめられた電荷による被写体像を静電潜像という。

【 0 0 4 4 】

次に静電潜像読取過程について電荷モデル（図 5）を参照しつつ説明する。接続手段 S1 を開放し電源供給を停止すると共に、S2 を一旦接地側に接続し、静電潜像が記録された固体センサ 10 の導電層 1 および 5 を同電位に帯電させて電荷の再配列を行った後に（図 5(A) 参照）、接続手段 S2 を電流検出手段 70 側に接続する。

【 0 0 4 5 】

読取用露光手段 92 により読取光 L2 を固体センサ 10 の導電層 5 側に走査露光すると、読取光 L2 は導電層 5 を透過し、この透過した読取光 L2 が照射された光導電層 4 は走査露光に応じて導電性を呈するようになる。これは上記放射線導電層 2 が放射線 L1 の照射を受けて正負の電荷対が生じることにより導電性を呈するのと同様に、読取光 L2 の照射を受けて正負の電荷対が生じることに依存するものである（図 5(B) 参照）。なお、記録過程と同様に、読取光 L2 によって生成される負電荷（-）および正電荷（+）を、図面上では - または + を ○ で囲んで表すものとする。

【 0 0 4 6 】

電荷輸送層 3 は正電荷に対しては導電体として作用するものであるから、光導電層 4 に生じた正電荷は蓄積電荷に引きつけられるように電荷輸送層 3 の中を急速に移動し、放射線導電層 2 と電荷輸送層 3 との界面で蓄積電荷と電荷再結合をし消滅する（図 5(C) 参照）。一方、光導電層 4 に生じた負電荷は導電層 5 の正電荷と電荷再結合をし消滅する（図 5(C) 参照）。光導電層 4 は読取光 L2 により十分な光量でもって走査露光されており、放射線導電層 2 と電荷輸送層 3 との界面に蓄積されている蓄積電荷、即ち静電潜像が全て電荷再結合により消滅せしめられる。このように、固体センサ 10 に蓄積されていた電荷が消滅するということは、固体センサ 10 に電荷の移動による電流 I が流れたことを意味するものであり、この状態は固体センサ 10 を電流量が蓄積電荷量に依存する電流源で表した図 5(D) のような等価回路でもって示すことができる。

【 0 0 4 7 】

このように、読取光 L2 を走査露光しながら、静電記録体 10 から流れ出す電流を検出することにより、走査露光された各部（画素に対応する）の蓄積電荷量を順次読み取ることができ、これにより静電潜像を読み取ることができる。

【 0 0 4 8 】

また、本発明の放射線導電性材料は、電荷の読みだしのためにトランジスタを用いるタイプ（T F T 方式）の固体センサにも用いることが可能である。図 6 はこのような電荷の読みだしのためにトランジスタを用いた固体センサの断面図、図 7 はこの固体センサの読取装置の概略構成図である。この固体センサは、一枚の誘電性支持体 61 と、この支持体 61 上に設けられた複数のアレイ状のトランジスタ 62 と、同じく支持体 61 上に設けられた複数のアレイ状の電荷蓄積キャパシタ 63 と、トランジスタ 62 およびキャパシタ 63 のさらに上に設けられた放射線導電層 64 と、放射線導電層 64 の上に設けられたバリアー誘電層 65 と、さらにその上に設けられた上部電極 66 とからなり、それぞれのキャパシタ 63 はトランジスタ 62 に接続された導電性のインナーマイクロプレート 67 を有し、さらに個々のインナーマイクロプレート 67 の表面には電荷バリアー層 68 が設けられているものであるが、この固体センサ 60 の放射線導電層 64 にも、本発明の放射線導電性材料を用いることができる。

【 0 0 4 9 】

固体センサ60の読み出しは、図7に示すように、固体センサ60から流れ出す電荷を時系列でマルチプレクサ76で取り出し、順次電荷を検出器75で検出することにより、蓄積電荷量を順次読み取ることができ、これにより静電潜像を読み取ることができる。この読み出し方法の詳細は、SPIE Vol. 2432/237等に記載されている。

【 0 0 5 0 】

以下に本発明の放射線導電性材料作製の例として、X線導電性材料からなる膜作製の実施例を示す。

【 0 0 5 1 】

【実施例】

(実施例1)

モレキュラシーブで脱水したメタノール100mlに、 BiI_3 1.0gとナイロン-6/ナイロン-66複合体であるナイロンCM4000（会社名：東レ（株））1.0gとアルカリハライドとして LiI 0.02gを、攪拌溶解温度60℃で完全に溶解させ、溶解後さらに60℃加温攪拌によってメタノールを蒸発させて、高粘性の BiI_3 / LiI / ナイロンCM4000とした。この高粘性の BiI_3 / LiI / ナイロンCM4000をアルミ基板（基板温度X℃程度）の上に滴下し、室温にてスパチュラで製膜した。製膜後、メタノール入りシャーレ中に、膜化した BiI_3 / LiI / ナイロンCM4000の付いた基板を静置し徐乾し、X線導電性材料からなる膜を得た。得られた膜厚は、200μmであった。

【 0 0 5 2 】

(実施例2)

実施例1で用いた LiI を KI に代えた以外は実施例1と同様にしてX線導電性材料からなる膜を得た。得られた膜厚は、200μmであった。

【 0 0 5 3 】

(実施例3)

実施例2において、 KI を0.2g用いた以外は実施例2と同様にしてX線導

電性材料からなる膜を得た。得られた膜厚は、 $200\mu\text{m}$ であった。

【0054】

(実施例4)

実施例3において、ナイロンCM4000を 0.43g (BiI_3 / ナイロンCM4000 = $70/30$)、KIを 0.14g 用いた以外は実施例3と同様にしてX線導電性材料からなる膜を得た。得られた膜厚は、 $200\mu\text{m}$ であった。

【0055】

(実施例5)

実施例4において、KIをKFに代えた以外は実施例4と同様にしてX線導電性材料からなる膜を得た。得られた膜厚は、 $200\mu\text{m}$ であった。

【0056】

(実施例6)

実施例5において、KFを 0.05g 用いた以外は実施例5と同様にしてX線導電性材料からなる膜を得た。得られた膜厚は、 $200\mu\text{m}$ であった。

【0057】

(実施例7)

実施例5において、KFをKClに代えた以外は実施例5と同様にしてX線導電性材料からなる膜を得た。得られた膜厚は、 $200\mu\text{m}$ であった。

【0058】

(実施例8)

実施例5において、KFをNaIに代えた以外は実施例5と同様にしてX線導電性材料からなる膜を得た。得られた膜厚は、 $200\mu\text{m}$ であった。

【0059】

(比較例1)

実施例1において、アルカリハライドを添加しなかった以外は、実施例1と同様にしてX線導電性材料からなる膜を得た。得られた膜厚は、 $200\mu\text{m}$ であった。

【0060】

(評価)

実施例および比較例で得られた、X線導電性材料からなる膜のX線フォトコン信号を測定した。X線フォトコン信号は、得られたX線導電性材料膜上に、金を5mm×5mm×600Åスパッタし、D1フォトコン評価装置(X-ray: 80kV-10~100mR、検出: ピコアンメータ)およびD6フォトコン評価装置(X-ray: 80、120kV-20mR、検出: デジタルオシロスコープ)を用いて、単位体積当たりのX線フォトコン電流として測定し、比較例の測定値を1とした相対値として表した。結果を表1に示す。

【0061】

【表1】

	BiI ₃ (g)	アルカリハライド/g	Nylon (g)	X線フォトコン信号 (相対値)
実施例1	1.0	LiI/0.02	1.0	2.87
実施例2	1.0	KI/0.02	1.0	2.62
実施例3	1.0	KI/0.2	1.0	4.50
実施例4	1.0	KI/0.14	0.43	4.35
実施例5	1.0	KF/0.14	0.43	8.01
実施例6	1.0	KF/0.05	0.43	1.38
実施例7	1.0	KCl/0.14	0.43	3.85
実施例8	1.0	NaI/0.14	0.43	4.37
比較例1	1.0	--	1.0	1.00

表1から明らかなように、アルカリハライドを添加してX線導電性材料からなる膜を作製した場合には、アルカリハライドを添加しなかった場合に比較して、約1.4~8倍もX線フォトコン特性が向上した。

【0062】

以上の結果から明らかなように、本発明の放射線導電性材料は、ヨウ化ビスマスの表面にアルカリハライドが付着し、これによってヨウ化ビスマスの表面状態を変化させることができるので、ナイロンに対するヨウ化ビスマスの含有率を上げることが可能となり、放射線の吸収能を向上させることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のX線導電性材料の作製手順の模式図

【図2】

本発明のX線導電性材料を含むX線導電層を有する固体センサの一実施の形態を示す断面図

【図 3】

固体センサを用いた記録読取システムの概略構成図

【図 4】

記録読取システムにおける静電潜像記録過程を電荷モデルにより示した図

【図 5】

記録読取システムにおける静電潜像読取過程を電荷モデルにより示した図

【図 6】

固体センサの異なる実施の形態を示す断面図

【図 7】

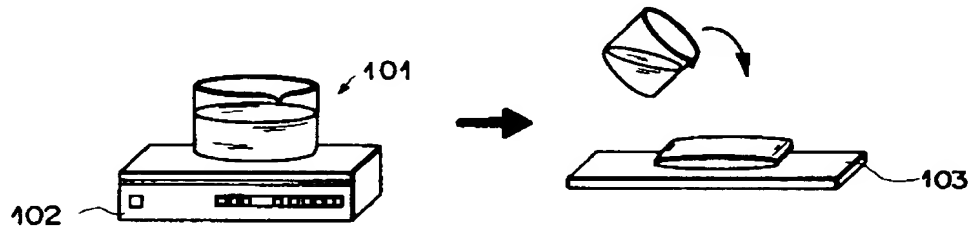
異なる固体センサを用いた記録読取システムの概略構成図

【符号の説明】

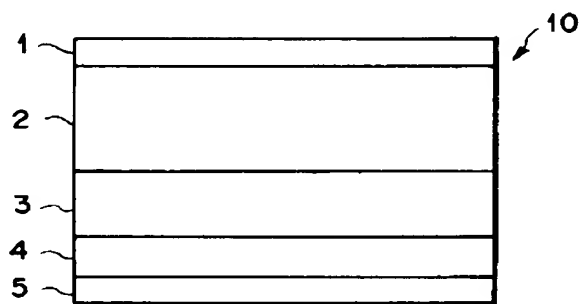
- 1 導電層
- 2 記録用 X 線導電層
- 3 電荷輸送層
- 4 記録用光導電層
- 5 導電層
- 1 0 固体センサ
- 7 0 電流検出手段

【書類名】 図面

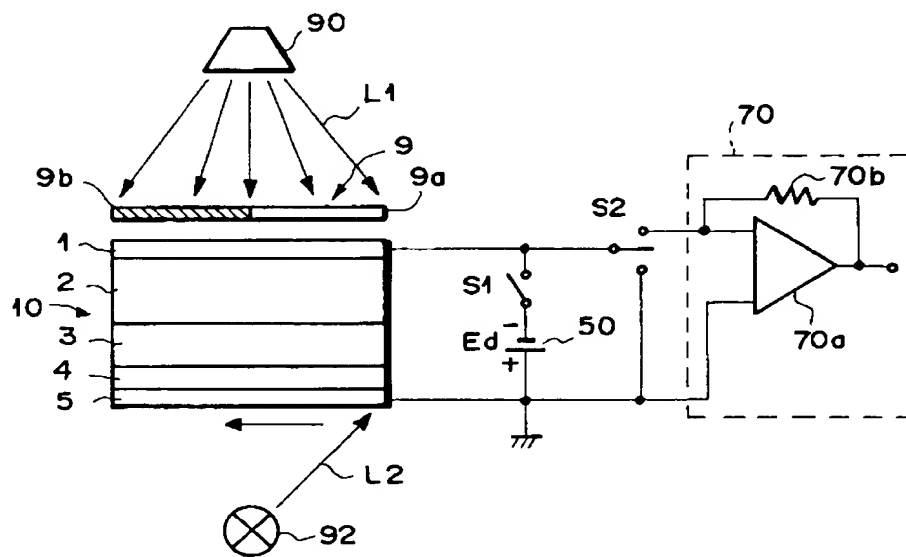
【図 1】



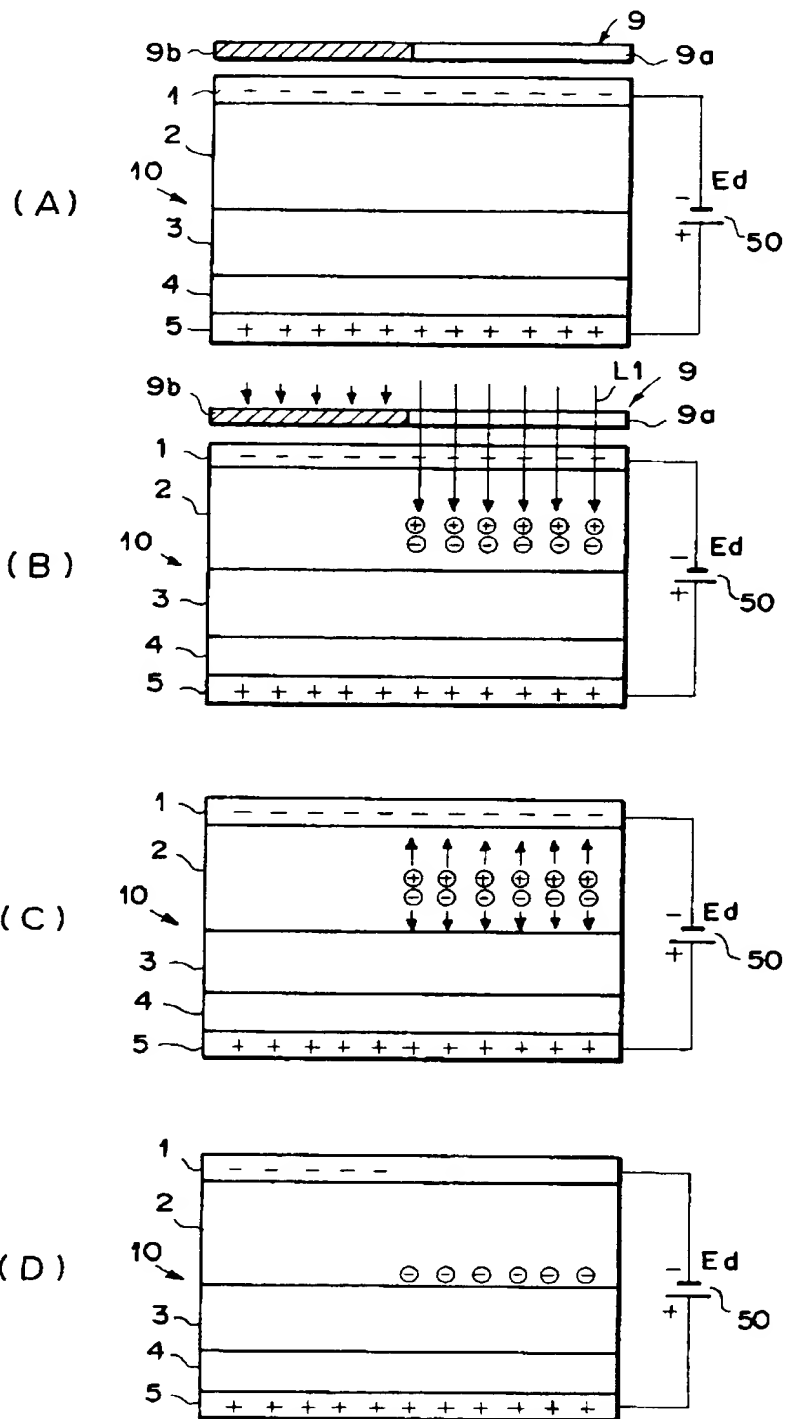
【図 2】



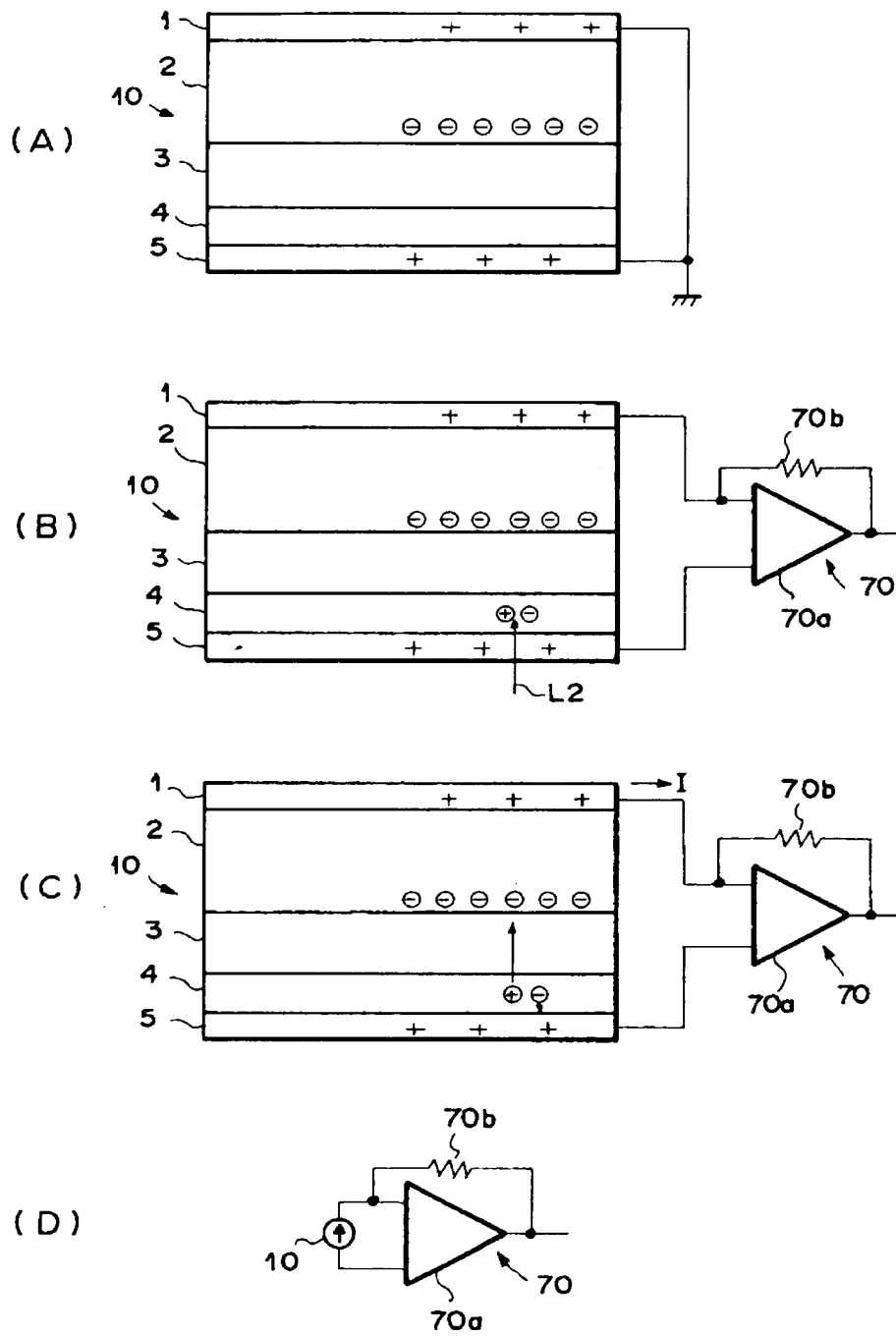
【図 3】



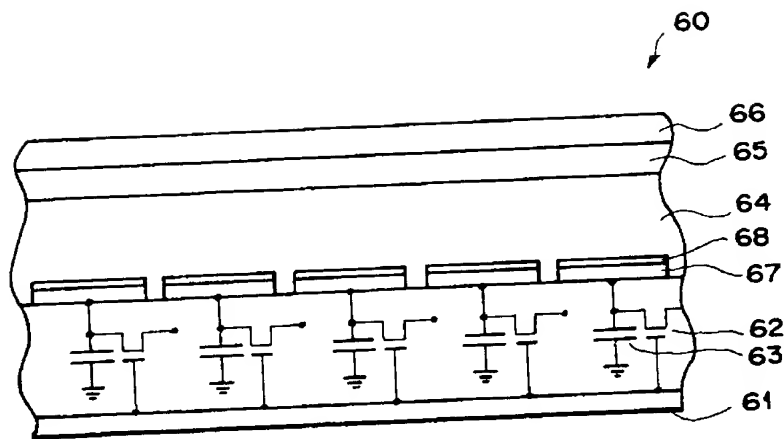
【図4】



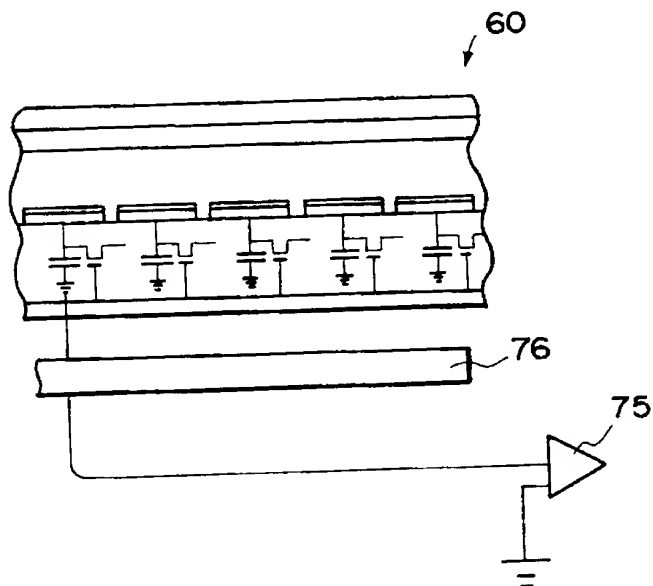
【図 5】



【図 6】



【図 7】

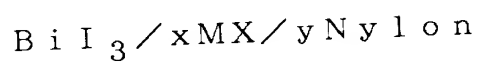


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 BiI_3 / Nylon 複合材料からなる放射線導電性材料の BiI_3 の含有率を高めることにより、高電場に耐え、放射線フォトコン特性が良好な放射線導電性材料とする。

【解決手段】 放射線導電性材料を組成式 (I) :



(但し、MはLi、Na、K、Rb、Csより選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属を表し、XはF、Cl、Br、Iより選ばれる少なくとも1種のハロゲンを表し、x、yはそれぞれ BiI_3 に対する重量比であって、xは $0 < x \leq 1$ 、yは $0 < y \leq 4$ の範囲にある数値を表す。) で表されるものとする。

【選択図】 なし

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 0 3 8 3 6 8
受付番号	5 0 0 0 0 1 7 3 8 2 7
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 2 年 2 月 1 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成12年 2月16日
【特許出願人】	
【識別番号】	000005201
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100073184
【住所又は居所】	神奈川県横浜市港北区新横浜 3 - 1 8 - 2 0 B E N E X S - 1 7 階 柳田国際特許事務所
【氏名又は名称】	柳田 征史
【選任した代理人】	
【識別番号】	100090468
【住所又は居所】	神奈川県横浜市港北区新横浜 3 - 1 8 - 2 0 B E N E X S - 1 7 階 柳田国際特許事務所
【氏名又は名称】	佐久間 剛

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社